

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279591

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl.

C09B 67/50
G03G 5/06

(21)Application number : 04-103825

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1992

(72)Inventor : DAIMON KATSUMI
NUKADA KATSUMI
IMAI AKIRA
IIJIMA MASAKAZU
ISHII TORU

(54) PREPARATION OF NOVEL CRYSTAL OF HYDROXYGALLIUM PHTHALOCYANINE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR MADE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare novel crystals of hydroxygallium phthalocyanine from which an electrophotographic photoreceptor high in sensitivity, good in durability and excellent in stability can be formed by treating hydroxygallium phthalocyanine with a first solvent, pulverizing it and treating it with a second solvent.

CONSTITUTION: Hydroxygallium phthalocyanine is treated with a first solvent, mechanically pulverized, and then treated with a second solvent to prepare crystals of hydroxygallium phthalocyanine, the X-ray diffraction spectrum of which has strong peaks of diffraction at Bragg angles ($2\alpha \pm 0.2^\circ$) of 7.5° , 9.9° , 12.5° , 16.3° , 18.6° , 25.1° and 28.3° . The first and second solvents may be the same or different from each other. Pref. examples of the first and second solvents include amides, esters, and ketones. The phthalocyanine compd., which has heretofore been proposed, is not sufficiently satisfactory in photosensitivity and durability when formed into a photoreceptor. By contrast, the above-mentioned crystals of hydroxygallium phthalocyanine is excellent in photosensitivity and durability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3166283

[Date of registration] 09.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279591

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50		Z 7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数6(全11頁)

(21)出願番号 特願平4-103825

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 大門 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 額田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶の製造方法とその方法で製造された結晶を用い

(57)【要約】 る電子写真感光体

【目的】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶の製造方法とその方法により製造される結晶を用いた電子写真感光体を提供する。

【構成】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強い回折ピークを有する。この結晶は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを、第一の溶剤で処理し、機械的に粉砕した後、第二の溶剤で処理するか、あるいは、第一の溶剤で処理するに先立って、予めアシッドペースティング処理または機械的粉砕で微粉化し、以後同様に処理することにより製造される。第一、第二の溶剤としては、アミド類、エステル類またはケトン類が好ましい。電子写真感光体は、上記方法で製造されたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を含有する感光層を導電性支持体上に被覆したものからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンを第一の溶剤で処理し、次いで、機械的に粉碎した後、第二の溶剤で処理することを特徴とする、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項2】 第一の溶剤で処理するに先立って、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを予めアシッドペースティング処理または機械的粉碎で微粉化することを特徴とする請求項1に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項3】 第一の溶剤と第二の溶剤が同じである請求項1または2に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項4】 第一の溶剤が、アミド類、エステル類およびケトン類の溶剤から選ばれる1種または2種以上である請求項1または2に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項5】 第二の溶剤が、アミド類、エステル類およびケトン類の溶剤から選ばれる1種または2種以上である請求項1または2に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の方法で製造されたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を含む感光層を導電性支持体上に被覆してなる電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光導電材料として有用なヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶の製造方法およびその方法で製造された結晶を用いる電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 フタロシアニンは、塗料、印刷インキ、触媒あるいは電子材料として有用な材料であり、特に近年は電子写真感光体用材料、光記録用材料および光電変換材料として広範に検討がなされている。電子写真感光体についてみると、近年、従来提案された有機光導電材料の感光波長域を近赤外線半導体レーザーの波長 ($780 \sim 830 \text{ nm}$) にまで伸ばし、レーザープリンター等のデジタル記録用感光体として使用することの要求が高まっており、この観点から、スクエアリウム化合物 (特開昭49-105536号および同58-21416号公報)、トリフェニルアミン系トリスアゾ化合物 (特開昭61-151659号公報)、フタロシアニン化合物 (特開昭48-34189号および同57-148745号公報) 等が、半導体レーザー用光導電材料として提案されている。

【0003】 半導体レーザー用感光材料として有機光導電材料を使用する場合は、まず、感光波長域が長波長まで伸びていること、次に、形成される感光体の感度、耐久性がよいことなどが要求される。前記の有機光導電材料はこれらの諸条件を十分に満足するものではない。これらの欠点を克服するために、前記の有機光導電材料について、結晶型と電子写真特性の関係が検討されており、特にフタロシアニン化合物については多くの報告がなされている。

【0004】 一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより、多数の結晶型を示し、この結晶型の違いはフタロシアニン化合物の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについてみると、安定系の β 型以外に、 α 、 π 、 κ 、 ρ 、 γ 、 δ 等の結晶型が知られており、これらの結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理および熱処理等により、相互に転移が可能であることが知られている (例えば米国特許第2,770,629号、同第3,160,635号、同第3,357,989号および同第3,708,292号明細書)。また、特開昭50-38543号公報等には、銅フタロシアニンの結晶型の違いと電子写真感度との関係について記載されており、このように、フタロシアニン化合物については、製造方法、処理方法の違いが電子写真特性に大きく影響することが知られている。

【0005】 一般に、フタロシアニンの結晶はアシッドペースティングまたは機械的に粉碎したフタロシアニンを適当な溶剤で処理し、目的の結晶を得るものであったが、電子写真特性を向上させるため、特殊な処理を行っている例もある。例えば、特開昭61-171771号公報には、N-メチルピロリドン処理によるフタロシアニンの精製について記載されており、精製により電子写真特性が向上することが記載されている。また、不純物の影響についても種々の報告があり、電子写真学会誌、第28巻、第3号、269 (1989) には、同じ構造、同じ結晶型のものであっても、昇華精製を繰り返すことにより、その電子写真特性は大きく異なることが報告されている。また、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型と電子写真特性の関係についてみると、特開平1-221459号公報にアシッドペースティング法のみによって得られた結晶について記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型に限らず、従来提案されているフタロシアニン化合物は、感光材料として使用した場合の光感度と耐久性の点で未だ十分満足できるものではない。また、上記した製造方法、処理方法により製造したフタロシアニン化合物であっても、感光材料として使用した場合の光感度と耐久性の点で未

だ十分満足できるものではない。したがって、光導電材料としてのフタロシアニン化合物の特長を活かしつつ、光感度と耐久性が改善された新たなフタロシアニン結晶の開発が望まれていた。本発明は、従来の技術における上述のような問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、光感度と耐久性に優れたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法およびその結晶を含有する電子写真感光体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、合成によって得られるヒドロキシガリウムフタロシアニンに溶剤処理と機械的粉碎を組み合わせた特定の処理を施すことによって、光導電材料として高い感度と良好な耐久性を有する新規な結晶が得られ、この新規な結晶を感光層に含有する電子写真感光体が優れた電子写真特性を有することを見出して、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを第一の溶剤で処理し、次いで、機械的に粉碎した後、第二の溶剤で処理して、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法にあり、この製造方法では、第一の溶剤で処理するに先立って、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを予めアシッドペースティング処理または機械的粉碎で微粉化してもよい。上記の第一、第二の溶剤としては、アミド類、エステル類およびケトン類から選ばれる1種または2種以上の溶剤が好ましい。本発明は、また、上記の方法で製造されたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を含有する感光層を導電性支持体上に被覆してなる電子写真感光体にある。

【0009】以下、本発明を詳述する。原料として用いるヒドロキシガリウムフタロシアニンは、例えば、公知の方法で合成されるクロロガリウムフタロシアニンを酸もしくはアルカリ性溶液中で加水分解するかまたはアシッドペースティングを行って合成することができる。本発明は、上記のような公知の方法で合成されるヒドロキシガリウムフタロシアニンに一連の処理工程、具体的には、第一の溶剤での処理—機械的粉碎—第二の溶剤での処理を施すことによって、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が製造される。また、一連の処理工程に先立って、予め非晶化または機械的な粉碎処理を原料のヒドロキシガリウムフタロシアニンに施してもよい。この非晶化または機械的な粉碎処理には、アシッドペースティング処理やボールミル、乳鉢、サンド

ミル、ニーダー、アトライター等を用いる粉碎処理があげられる。

【0010】一連の処理工程において、第一の溶剤および第二の溶剤は、同一または異なってもよく、好ましくは、アミド類、エステル類、ケトン類等が使用される。アミド類としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が例示され、エステル類としては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-アミル等が例示され、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルiso-ブチルケトン等が例示される。第一、第二の溶剤は、これらの溶剤を2種以上混合した混合系または水とこれらの溶剤との混合系などであってもよい。

【0011】第一、第二の溶剤で処理するに際して、ヒドロキシガリウムフタロシアニン1部に対する溶剤の使用量は1~200部、好ましくは10~100部の範囲が適当であり、処理温度は0~200℃、好ましくは室温~150℃の範囲である。また、各溶剤の処理は適当な容器中で放置または攪拌しながら行ってもよい。さらには、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー、アトライター等により湿式粉碎しながら第一、第二の溶剤で処理を行ってもよく、粉碎の際に、食塩、ぼう硝等の磨砕助剤を用いてもよい。このような第一、第二の溶剤で処理することにより、結晶性が良好で、粒径の整ったヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が得られる。なお、アミド類、エステル類、ケトン類等を用いて上記の第一、第二の溶剤で処理を行っても、洗浄溶剤として低沸点アルコール、例えばメタノールを用いると、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が一部結晶転移し、所望の結晶が純粋に得られないこともあり得る。しかしながら、アミド類、エステル類、ケトン類等を用いて洗浄すれば、結晶転位は起こらない。

【0012】上記一連の工程において、第一の溶剤で処理した後にはヒドロキシガリウムフタロシアニンを機械的に粉碎する手段としては、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー、アトライター等が用いられる。この機械的な粉碎では、ヒドロキシガリウムフタロシアニンが十分に微粉化されるまで行うのが望ましい。

【0013】従来法ではミクロ的に欠陥の多いヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が製造されていたが、本発明の製造方法によれば、欠陥の少ない結晶が得られ、この結晶を電子写真感光体の光導電材料として用いると、優れた電子写真特性を有する電子写真感光体を作製することができる。すなわち、以上のような一連の工程により、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶変換が行われ、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強い回折ピークを有し、高い感度と耐久性を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が製造され

る。

【0014】次に、上記の方法で製造されるヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いた電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、感光層が単層構造のものであってもあるいは電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものであってもよい。図1ないし図4は、本発明の電子写真感光体を模式的に示す断面図である。図1において、電荷発生層1およびその上に積層された電荷輸送層2からなる感光層が導電性支持体3上に被覆されている。図2においては、電荷発生層1と導電性支持体3の間に下引層4が介在しており、また、図3においては、感光層の表面に保護層5が被覆されている。さらに、図4においては、下引層4と保護層5の両者が積層されている。

【0015】図1ないし図4において、電荷発生層1は、本発明の製造方法により得られるヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶および結着樹脂から構成される。使用する結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂（ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができる。しかし、これらの絶縁性樹脂あるいは有機光導電性ポリマーに限定されるものではない。また、これらの結着樹脂は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0016】結着樹脂を溶解する溶媒としては、下引層4を溶解しないものから選択するのが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、トルエン等の通常の有機溶媒を単独または2種以上混合して用いることができる。

【0017】前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶と結着樹脂との配合比（重量比）は10:1~1:10の範囲が好ましい。また、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を採用することができる。この際、粒子を0.5 μm 以下、好ましくは0.3 μm 以下、さらに好ましく

は0.15 μm 以下の粒子サイズに微細化することが有効である。また、分散によってヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型が変化しない条件が必要とされるが、本発明者等は上記の分散法のいずれを採用しても分散前と結晶型が変化していないことを確認している。電荷発生層1を形成するときに採用する塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常のコーティング法があげられる。そして、電荷発生層1の厚みは、一般的には0.1~5 μm 、好ましくは0.2~2.0 μm が適当である。

【0018】本発明の電子写真感光体における電荷輸送層2は、電荷輸送材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成されている。電荷輸送材料としては、2,5-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリフェニルピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、ジベンジルアニリン等の芳香族第三級モノアミノ化合物、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン等の芳香族第三級ジアミノ化合物、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-5,6-ジ-(p-メトキシフェニル)-1,2,4-トリアジン等の1,2,4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド2,2-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-スチリルキナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシ-2,3-ジ-(p-メトキシフェニル)ベンゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-(2,2-ジフェニルビニル)-N, N'-ジフェニルアニリン等の α -スチルベン誘導体、Journal of Imaging Science, 29, 7~10 (1985)に記載されているエナミン誘導体、N-ビニルカルバゾール等のポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- γ -カルバゾールエチルグルタメートおよびその誘導体、さらには、ピレン、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の公知の電荷輸送材料を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの電荷輸送材料は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0019】電荷輸送層2を形成する結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン

ーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコンアルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレンアルキッド樹脂、ポリN-ビニルカルバゾール樹脂等の公知の樹脂を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの結着樹脂は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0020】電荷輸送層2は、上記電荷輸送材料と結着樹脂および溶媒からなる塗布液を電荷発生層1上に塗布して形成される。塗布液における電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量比)は、10:1~1:5が好ましい。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状または直鎖状のエーテル類などの通常の有機溶媒を単独または2種以上混合して用いることができる。塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常のコーティング法を採用することができる。そして、電荷輸送層2の厚みは、一般的には5~50 μm 、好ましくは10~30 μm が適当である。

【0021】本発明の感光層が単層構造からなる場合においては、感光層は前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶および電荷輸送材料が結着樹脂に分散された光導電層よりなる。電荷輸送材料および結着樹脂は感光層が積層構造からなる場合と同様なものが使用され、前記と同様の方法に従って光導電層が形成される。

【0022】導電性支持体3としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス、金、バナジウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO等の薄膜を被覆したプラスチックフィルムなどあるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙、プラスチックフィルムなどがあげられる。これらの導電性支持体3は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて、導電性支持体3の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行ってもよく、例えば、表面の酸化処理や薬品処理および着色処理等または砂目立て等の乱反射処理などを施してもよい。

【0023】また、導電性支持体3と感光層の間にさらに下引層4が介在してもよい。この下引層4は、感光層の帯電時において導電性支持体3から感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光層を導電性支持体3に対して一体的に接着保持させる接着層としての作用があり、

場合によっては、導電性支持体3の光の反射光防止作用等を示す。上記下引層4を形成する材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物等の有機チタニウム化合物、シランカップリング剤などの公知の材料を用いることができる。下引層4を形成するときに採用する塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法があげられる。そして、下引層4の厚みは、0.01~10 μm 、好ましくは0.05~2 μm が適当である。

【0024】さらに必要に応じて、感光層の表面に保護層5を被覆してもよい。この保護層5は、積層構造からなる感光層の帯電時の電荷輸送層2の化学的変質を防止すると共に、感光層の機械的強度を改善するために被覆される。上記保護層5は導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成されている。導電性材料としては、ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(m-トリル)ベンジジン等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属酸化物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、この保護層5の形成に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等の公知の樹脂を用いることができる。上記保護層5はその電気抵抗が $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となるように構成することが好ましい。電気抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ より高くなると残留電位が上昇しカブリの多い複写物となってしまう、一方、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より低くなると画像のボケ、解像力の低下が生じてしまう。また、保護層5は像露光に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。保護層5を形成するときに採用する塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法があげられる。そして、保護層5の厚みは、0.5~2

0 μm、好ましくは1~10 μmが適当である。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例および比較例において、「部」は重量部を意味する。

合成例（ヒドロキシガリウムフタロシアニンの合成）

1, 3-ジイミノイソインドリン30部および三塩化ガリウム9.1部をキノリン230部中に添加し、200℃において3時間反応させた後、生成物を濾別した。次

いで、アセトン、メタノールで洗浄し、湿ケーキを乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3部を濃硫酸60部に0℃にて溶解後、この溶液を5℃の蒸留水450部中に滴下して結晶を析出させた。蒸留水、希アンモニア水等で洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶2.5部を得た。元素分析値(%)は下記の表1に示すとおりである。

【表1】

ヒドロキシガリウムフタロシアニンの分子式
 $C_{12}H_{17}N_8 O Ga$

元素分析	C	H	N	Cl
計算値	64.14	2.86	18.70	—
実測値	62.06	2.67	17.62	0.46

上記のようにして得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図5に、IRスペクトルを図6にそれぞれ示す。

【0026】実施例1

合成例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶3部をジメチルホルムアミド50部に添加し、100℃にて28時間攪拌した後、結晶を分離した。次いで、メタノールで洗浄し、乾燥した後、自動乳鉢で5時間ミリングしてヒドロキシガリウムフタロシアニン2.7部

を得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1部をジメチルホルムアミド15部および直径1mmのガラスビーズ30部と共に24時間ミリングした後、結晶を分離した。次いで、酢酸n-ブチルで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶0.9部を得た。元素分析値(%)は下記の表2に示すとおりである。

【表2】

元素分析	C	H	N	Cl
計算値	64.14	2.86	18.70	—
実測値	63.37	2.58	18.15	0.31

上記のようにして得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図7に、IRスペクトルを図8にそれぞれ示す。

【0027】実施例2

合成例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶3部を濃硫酸80部に0℃にて溶解後、この溶液を5℃の蒸留水450部中に滴下して結晶を析出させた。蒸留水、希アンモニア水等で洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶2.6部を得た。この結晶1.5部をジメチルホルムアミド25部に添加し、100℃にて28時間攪拌した後、結晶を分離した。次いで、メタノールで洗浄し、乾燥した後、自動乳鉢で5時間ミリングしてヒドロキシガリウムフタロシアニン1.1部を得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1部をジメチルホルムアミド1.5部および直径1mmのガラスビーズ30部と共にミリングした後、結晶

を分離した。次いで、酢酸n-ブチルで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶0.9部を得た。その粉末X線回折図を図9に示す。なお、IRスペクトルは図8と同じであった。

【0028】実施例3

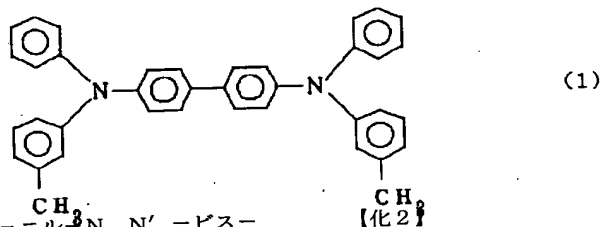
ジルコニウム化合物（オルガチックスZC540：マツモト製薬社製）10部およびシラン化合物（A1110：日本ユニカー社製）1部とi-プロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法でアルミニウム基板上に塗布し、160℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.1 μmの下引層4を形成した。次いで、実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1部を、ポリビニルブチラール樹脂（エスレックBM-S：積水化学社製）1部および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して樹脂溶液中に分散させ

た。得られた塗布液を浸漬コーティング法で上記下引層4上に塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.15μmの電荷発生層1を形成した。なお、分散後の前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の結

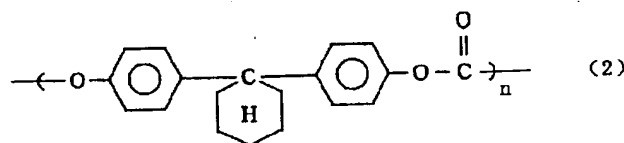
晶型はX線回折によって分散前の結晶型と比較して変化していないことを確認した。

【0029】次に、構造式(1)

【化1】



で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン2部と下記構造式(2)



Mw=39000 (粘度平均分子量)

で示されるポリ[1,1-ジ(p-フェニレン)シクロヘキサンカーボネート]3部をクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層1が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層2を形成した。

【0030】このようにして作製された電子写真感光体の電子写真特性を下記のようにして測定した。静電複写紙試験装置(川口電機製:エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100)を用いて、常温常湿(20℃、40%RH)の環境下に-6KVのコロナ放電により感光体を帯電させた後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを用いて800nmの単色光に分光し、感光体表面上で1μW/cm²になるように調節し、照射した。そして、その初期表面電位V₀(ボルト)、半減露光量E_{1/2}(erg/cm²)を測定し、その後10luxの白色光を感光体表面上に1秒間照射し、残留電位V_{RP}(ボルト)を測定した。さらに、上記の帯電、露光を1000回繰り返した後のV₀、E_{1/2}、V_{RP}を測定し、その変動量をΔV₀、ΔE_{1/2}、ΔV_{RP}で表わした。それらの結果を表3に示す。

【0031】実施例4

実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の代わりに実施例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例3と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。その結果を表3に示す。

【0032】比較合成例

合成例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1部をジメチルホルムアミド15部および直径1mmのガラスビーズ30部と共に24時間ミリングした後、結晶を分離した。次いで、酢酸n-ブチルで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶0.9部を得た。その粉末X線回折図を図10に示す。なお、IRスペクトルは図8と同じであった。

【0033】比較例

実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の代わりに比較合成例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例3と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。その結果を表3に示す。

【0034】

【表3】

	電荷発生層 使用する 結晶	初期特性 (1回)			維持特性 (1000回)			安定性	耐久性	
		V_0 (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)	V_{RP} (V)	V_0 (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)	V_{RP} (V)		ΔV_0 (V)	ΔV_{RP} (V)
実施例 3	実施例 1 (図 7)	-816	1.8	-20	-805	1.9	-25	0.1	11	5
実施例 4	実施例 2 (図 9)	-821	1.8	-18	-813	1.9	-24	0.1	8	6
比較例	比較合成例 (図 10)	-815	2.2	-21	-803	2.5	-26	0.3	12	5

【0035】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られるヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は新規な結晶型を有するものであって、この新規なヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、感度が高く、耐久性が良好であり、しかも、安定性に優れている。したがって、上記表3から明らかなように、本発明の製造方法により得られる新規な結晶を用いて、優れた電子写真特性を有する電子写真感光体を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる電子写真感光体の模式的断面図を示す。

【図2】 本発明にかかる電子写真感光体の別の模式的断面図を示す。

【図3】 本発明にかかる電子写真感光体の他の模式的断面図を示す。

【図4】 本発明にかかる電子写真感光体のさらに他の模式的断面図を示す。

【図5】 合成例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図6】 合成例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶のIRスペクトルを示す。

【図7】 実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図8】 実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶のIRスペクトルを示す。

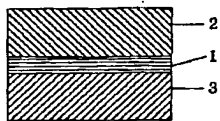
【図9】 実施例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図10】 比較合成例で得られたヒドロキシガリウム
フタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

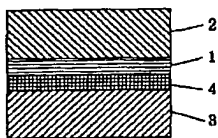
【符号の説明】

1・・・電荷発生層、2・・・電荷輸送層、3・・・導電性支持体、4・・・下引層、5・・・保護層。

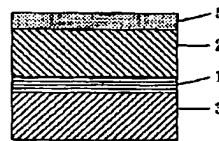
【図1】



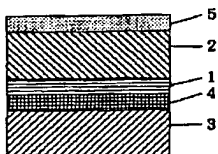
【図2】



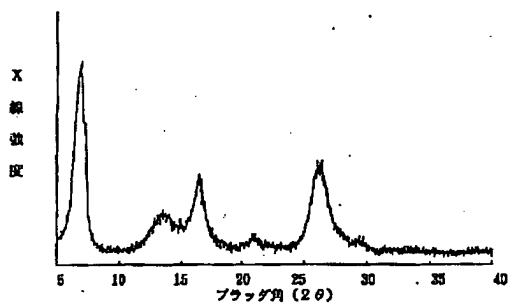
【図3】



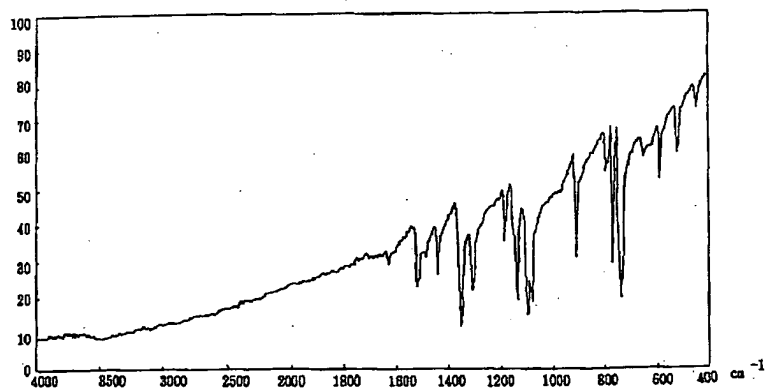
【図4】



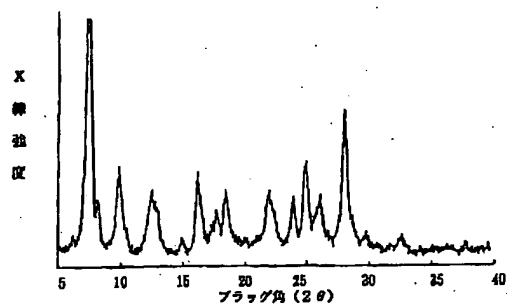
【図5】



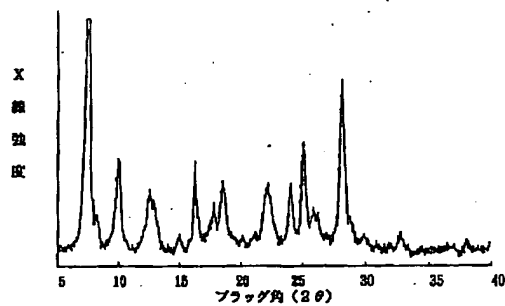
【図6】



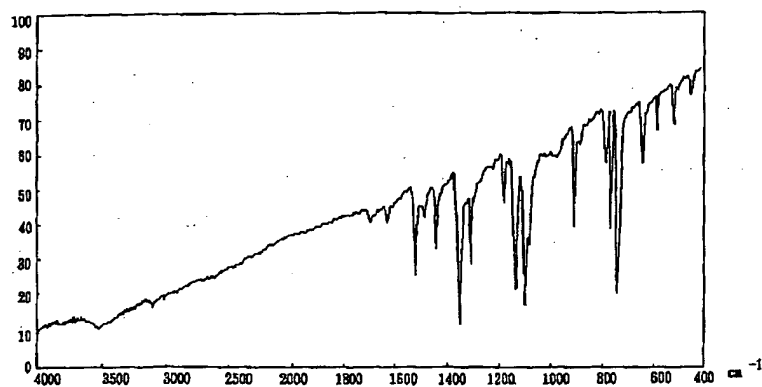
【図7】



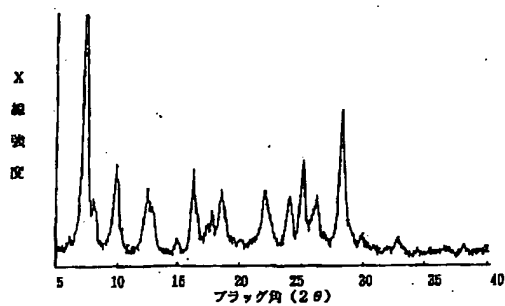
【図9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 飯島 正和
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 石井 徹
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内